

MONODISPERSIVE TITANIUM OXIDE PARTICLE THIN FILM AND FORMING METHOD THEREOF**Patent number:** JP2001206719**Publication date:** 2001-07-31**Inventor:** SATO OSAMU; KO CHUTAKU; FUJISHIMA AKIRA**Applicant:** KANAGAWA KAGAKU GIJUTSU AKAD; JAPAN
SCIENCE & TECH CORP**Classification:****- International:** *B01J21/06; B01J35/02; B32B9/00; C01G23/04;
B01J21/00; B01J35/00; B32B9/00; C01G23/00; (IPC1-
7): B32B9/00; C01G23/04; B01J21/06; B01J35/02***- european:****Application number:** JP20000012321 20000120**Priority number(s):** JP20000012321 20000120

Report a data error here

Abstract of JP2001206719

PROBLEM TO BE SOLVED: To control the appearance and the color tone of a titanium oxide particle thin film without using a pigment or the like. **SOLUTION:** The thin film is formed by depositing the monodisperse titanium oxide particles on a base material and has peculiar coherent color tone corresponding to the particle diameter of the monodisperse titanium oxide particle.

(a)



(b)



(c)



熱処理時間の違いによる粒子の変化 (SEM 写真)

熱処理時間はそれぞれ (a) 10分 (b) 5時間 (c) 19時間

—
bar = 1 μ m
×10,000

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-206719

(P2001-206719A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	C 4 F 1 0 0
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M 4 G 0 4 7
35/02		35/02	J 4 G 0 6 9
// B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-12321(P2000-12321)

(22) 出願日 平成12年1月20日 (2000.1.20)

(71) 出願人 591243103

財団法人神奈川科学技術アカデミー

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 佐藤 治

神奈川県川崎市高津区末長1084-43-107

(72) 発明者 顧 忠沢

神奈川県川崎市高津区溝口6-14-5-201

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

最終頁に続く

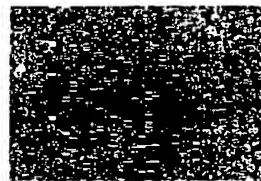
(54) 【発明の名称】 単分散酸化チタン粒子薄膜とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 顔料等を使用することなく、酸化チタン粒子薄膜の外観色調を制御する。

【解決手段】 単分散酸化チタン粒子が基材に堆積された薄膜であって、単分散酸化チタン粒子の粒径に応じて特有の干渉色調をもつものとされているものとする。

(a)



(b)



(c)



熱成時間の違いによる粒形の変化 (SEM写真)
熱成時間はそれぞれ (a) 10分 (b) 5時間 (c) 19時間

bar = 1 μ m
×10,000

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単分散酸化チタン粒子が基材に堆積された薄膜であって、単分散酸化チタン粒子の粒径に応じて特有の干渉色調をもつものとされていることを特徴とする単分散酸化チタン粒子薄膜。

【請求項2】 仮焼されている請求項1の単分散酸化チタン粒子薄膜。

【請求項3】 請求項1の単分散酸化チタン粒子薄膜の製造方法であって、原料物質のチタンアルコキシドを加水分解し、熟成後に酸化チタン粒子を固液分離して基材に堆積させるに際し、熟成時間を、薄膜が所要の干渉色調となる粒径の単分散酸化チタン粒子が生成されるように調節することを特徴とする単分散酸化チタン粒子薄膜の製造方法。

【請求項4】 請求項1の単分散酸化チタン粒子薄膜の製造方法であって、原料物質のチタンアルコキシドを加水分解し、熟成後に酸化チタン粒子を固液分離して基材に堆積させるに際し、分散剤の添加量を、薄膜が所要の干渉色調となる粒径の単分散酸化チタン粒子が生成されるように調節することを特徴とする単分散酸化チタン粒子薄膜の製造方法。

【請求項5】 酸化チタン粒子が分散した液中に隙間を介して対応させた2枚の基材をその端部において浸漬し、基材間の隙間に、毛管上昇による酸化チタン粒子層を形成することで酸化チタン粒子を基材に堆積することを特徴とする請求項3または4の単分散酸化チタン粒子薄膜の製造方法。

【請求項6】 請求項3ないし5のいずれかの方法により製造された薄膜において仮焼することを特徴とする単分散酸化チタン粒子薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、単分散酸化チタン粒子薄膜とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、酸化チタンは光触媒機能をもつものとして廃ガスや有機物質の光分解に有効であることが注目されており、環境浄化をはじめとする各種の用途への応用が開始されている。

【0003】たとえば、酸化チタン粒子のガラス基材への粒子膜としての堆積によって、このものを道路トンネル内の照明機器に装着して廃ガスの分解浄化を行うことや、あるいは住宅、工場等の窓ガラス、照明機器への装着によって、室内の浄化を行うこと等が提案されている。

【0004】また、近年では、酸化チタンの光抗菌、光殺菌の効果についても注目されており、その粒子膜はサニタリー分野への応用でも注目されている。しかしながら、このような酸化チタン並びにその粒子膜への期待が高まる一方で、光機能についての高度化、高付加価値化

については依然として未知の点が多く残されており、今後の開発の課題になっている。たとえば、酸化チタン粒子膜の応用にとって、外観色調の制御を、着色剤や顔料物質を用いることなしに可能とすることができれば、画期的なものとなる。顔料や着色剤の使用は、酸化チタンの光触媒機能を損うことが懸念されることから、このことは重要である。また、このような色調の制御を可能とする粒子膜の製造方法を実現することも重要である。実際、建物の窓ガラスや家具、あるいは照明機器や各種の備品、さらにはより大規模な屋外装置品への酸化チタン粒子膜の利用においては、その意匠性、景観性の点において、着色剤、顔料等を使用することなしに外観色調を自在に制御することは極めて重要な課題である。

【0005】そこで、この出願の発明は、顔料やその他の着色剤を使用することなしに、もしくはこれらをほとんど使用せずに、酸化チタンの光触媒機能や抗菌機能を損うことなく、その外観色調をたとえば赤色系、青色系等に自在に調節した酸化チタン粒子膜と、そのための製造方法を提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、単分散酸化チタン粒子が基材に堆積された薄膜であって、単分散酸化チタン粒子の粒径に応じて特有の干渉色調をもつものとされていることを特徴とする単分散酸化チタン粒子薄膜を提供し、第2には、仮焼されているこの単分散酸化チタン粒子薄膜を提供する。

【0007】また、この出願の発明は、第3には、以上の単分散酸化チタン粒子薄膜の製造方法であって、原料物質のチタンアルコキシドを加水分解し、熟成後に酸化チタン粒子を固液分離して基材に堆積させるに際し、熟成時間を、薄膜が所要の干渉色調となる粒径の単分散酸化チタン粒子が生成されるように調節することを特徴とする単分散酸化チタン粒子薄膜の製造方法を提供する。

【0008】第4には、上記の単分散酸化チタン粒子薄膜の製造方法であって、原料物質のチタンアルコキシドを加水分解し、熟成後に酸化チタン粒子を固液分離して基材に堆積させるに際し、分散剤の添加量を、薄膜が所要の干渉色調となる粒径の単分散酸化チタン粒子が生成されるように調節することを特徴とする単分散酸化チタン粒子薄膜の製造方法を提供する。

【0009】そして、この出願の発明は、第5には、酸化チタン粒子が分散した液中に隙間を介して対応させた2枚の基材をその端部において浸漬し、基材間の隙間に、毛管上昇による酸化チタン粒子層を形成することで酸化チタン粒子を基材に堆積することを特徴とする請求項3または4の単分散酸化チタン粒子薄膜の製造方法を提供し、第6には、以上いずれかの方法により製造された薄膜において仮焼することを特徴とする単分散酸化チタン粒子薄膜の製造方法も提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0011】なによりもこの出願の発明の薄膜において特徴的なことは、

<1>単分散酸化チタン粒子が基材に堆積された薄膜である

<2>単分散酸化チタン粒子の粒径に応じて特有の干渉色調をもつ薄膜である

ことにある。すなわち、この発明においては、単分散酸化チタン粒子薄膜の外観色調が特有の色合いとなるように、酸化チタン粒子の粒径が制御されているのである。

【0012】この薄膜においては、基材は各種のものであってよく、たとえばガラス、セラミックス、プラスチック、金属、あるいはそれらの各種の複合体であってよい。より代表的なものとしては透光性のガラス、プラスチック等がその例として挙げられる。単分散酸化チタン粒子は、これらの基材の表面に、単層あるいは多層で堆積されてよい。

【0013】単分散酸化チタン粒子そのものはゾル-ゲル法をはじめとして各種の方法によって作製されたものでよく、また、酸化チタン粒子の基材表面への堆積の方法も各種であってよい。なかでも、この出願の発明においては、単分散酸化チタン粒子の形成については、図1にそのプロセスの概要を例示したように、チタンテトラエトキシド等のチタンアルコキシドを原料とし、このものを加水分解し、熟成した後に、固液分離と分散をくり返し、次いで乾燥することにより形成する方法が好ましい形態として例示される。

【0014】そして、この出願の発明においては、このような形成方法において、原料物質のチタンアルコキシドを加水分解し、熟成後に酸化チタン粒子を固液分離して基材に堆積させるに際し、熟成時間を、薄膜が所要の干渉色調となる粒径の単分散酸化チタン粒子が生成されるように調節する方法を提供する。

【0015】また、この発明においては、分散剤を使用する場合には、分散剤の添加量を、薄膜が所要の干渉色調となる粒径の単分散酸化チタン粒子が生成されるように調節する方法も提供する。

【0016】この場合の分散剤は各種のものでよく、セルロース系あるいはポリアルキレンポリエーテル系のものなどが適宜に用いられる。セルロース系としてはたとえばヒドロキシプロピルセルロース等が例として挙げられる。

【0017】以上のいずれかの方法によって、もしくは両方法の組合わせ併用によって、単分散酸化チタン粒子の粒径は、均一にその大きさがコントロールされることになる。そして、その結果として粒径の大きさに対応して特有の干渉色調が実現されることになる。

【0018】通常、均一に形成された単分散酸化チタン粒子の粒径（平均）は、熟成時間が長いほどより大きくなり、また分散剤の添加量が多くなるほど小さくなる。粒径の大きさによって薄膜の外観色調は赤色系から青色系、さらには白色系まで変化させることができる。そして、この発明の単分散粒子薄膜においては、普通の多層膜とは異なって、単分散粒子であることによって色調の角度依存性が小さいという特徴がある。

【0019】単分散酸化チタン粒子の基材への堆積については、たとえば図2に例示したような自然沈殿法や垂直沈殿法によってもよいし、さらには、この発明において初めて提案される毛管法によってもよい。この毛管法は、酸化チタン粒子が分散した液中に隙間を介して対応させた2枚の基材をその端部において浸漬し、基材間の隙間に、毛管上昇による酸化チタン粒子層を形成することで酸化チタン粒子を基材に堆積することを特徴としている。

【0020】この方法では、堆積時に、外部の影響（たとえば温度、湿度等）をあまり受けることがなく、また、酸化チタンに限られることなく、酸化チタンやシリカをはじめとする各種の無機質粒子ばかりでなく、有機高分子粒子の成膜も可能とされる。

【0021】また、この発明の上記の薄膜では、基材への堆積後に仮焼してもよい。仮焼した後においても、酸化チタンの粒径に応じて特有の干渉色調が得られることになる。

【0022】そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。もちろんこの発明は、以下の実施例によって限定されることはない。

【0023】

【実施例】<実施例1>図1に示したプロセスに沿って単分散酸化チタン粒子を形成させ、図2に示した方法のうちの垂直沈殿法によって透明ガラス基板上に単分散酸化チタン粒子薄膜を作製した。

【0024】図3は、熟成時間を変化させて粒径をコントロールした場合の薄膜のSEM写真を示したものである。熟成時間が（a）10分、（b）5時間、（c）19時間と長くなるに従って粒径はより大きくなっていることがわかる。

【0025】図4は、これら各々について500℃で仮焼した後の状態をSEM写真として示したものである。そして、図5は、熟成時間と粒径（平均）との相関性を示した図である。

【0026】図6は、以上のようにして得られた薄膜の外観色調を示したものである。白黒表示となっているため明確ではないが、仮焼前では、熟成時間10分並びに19時間（上澄み：懸濁液中の小さな粒子の膜）のものが赤みがかかり、5時間では明青色を示し、19時間（沈殿物：懸濁液中の大きな粒子の膜）では灰青色の干渉色調を示している。また、仮焼後では、熟成時間が

長くなるに従って、青色から紫色、白桃色へと変化している。そして外観色調の角度依存性が小さいことも確認されている。

＜実施例2＞図1のプロセスにおいて、分散剤としてヒドロキシプロピルセルロースをその添加量を変化させて加え、図2に示した毛管法によってガラス基板上に単分散酸化チタン粒子薄膜を形成した。

【0027】図7および図8は、仮焼き前後の分散剤添加量による粒子粒径の変化を観察したSEM写真である。そして図9は、分散剤の添加量と粒径（平均）との関係を示した図である。

【0028】図10は、粒子薄膜の色調を示した写真である。白黒表示になってしまっているが、仮焼き前では、添加量の減少とともに、赤色から青色へと変化し、また仮焼き後では、青色から白青色へと変化することが確認された。色調の角度依存性が小さいことも確認されている。

【0029】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、顔料やその他着色剤をほとんど、または

全く使用することなく、酸化チタンの光触媒機能や光抗菌作用を損うことなく、その外観色調を自在に調節した酸化チタン粒子薄膜とそのための製造法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】単分散酸化チタン粒子の形成方法をプロセスとして例示したブロック図である。

【図2】基材表面への堆積法を例示した図である。

【図3】実施例1における仮焼き前のSEM写真である。

【図4】図3に対応する仮焼き後のSEM写真である。

【図5】熟成時間と粒径との関係を示した図である。

【図6】薄膜の色調変化を示した写真である。

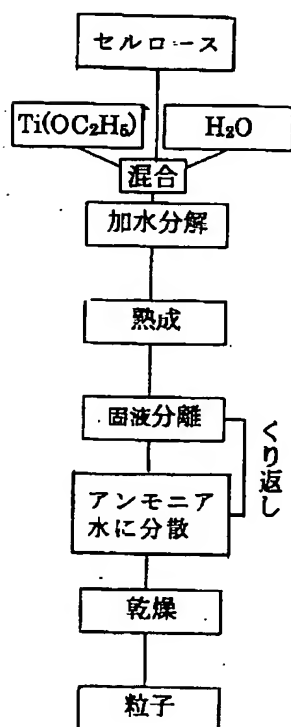
【図7】実施例2における仮焼き前のSEM写真である。

【図8】図7に対応する仮焼き後のSEM写真である。

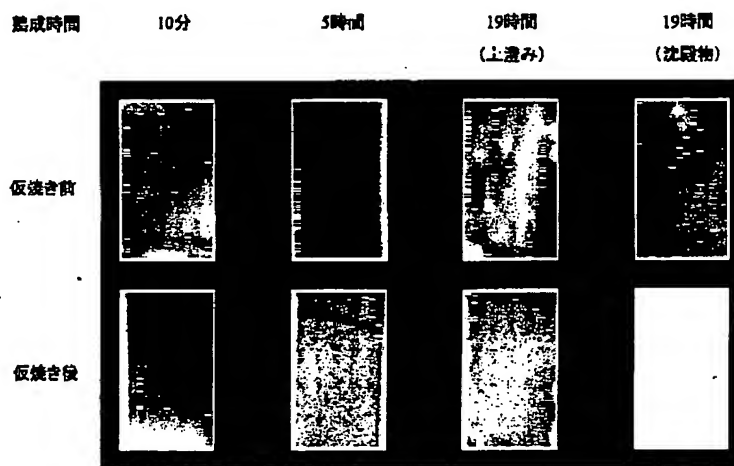
【図9】分散剤の添加量と粒径との関係を示した図である。

【図10】薄膜の色調変化を示した図である。

【図1】

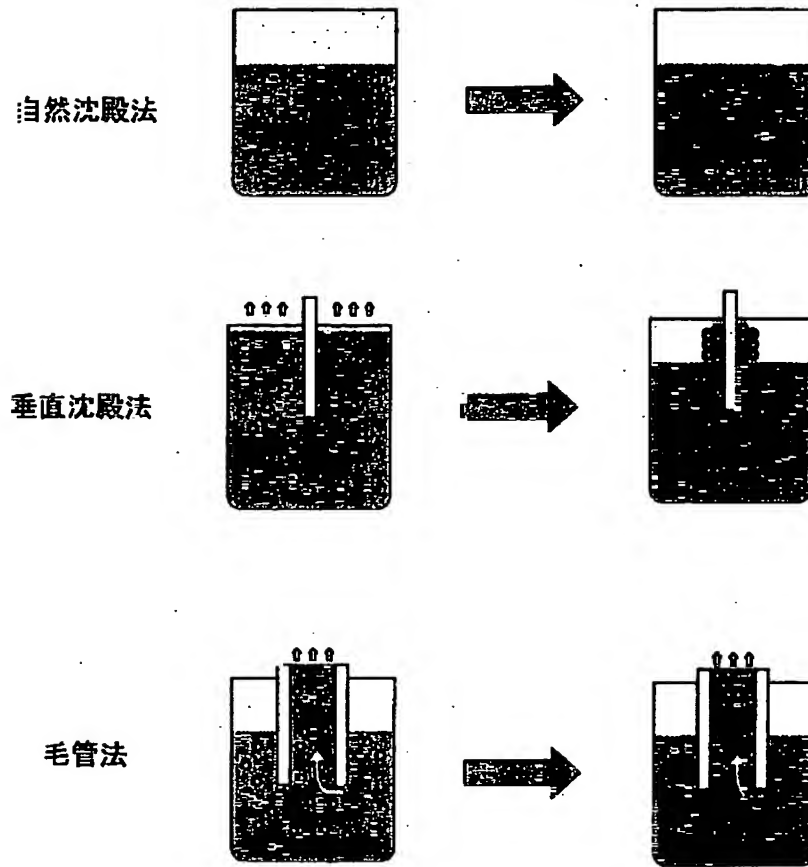


【図6】

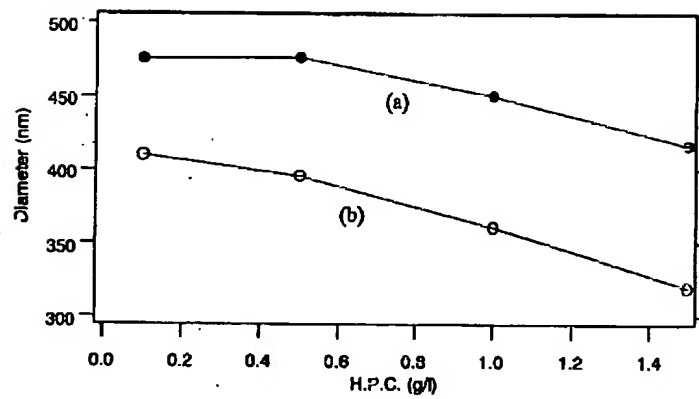


粒径を変えて合成した単分散酸化チタン粒子の薄膜(分散材なし)

【図2】



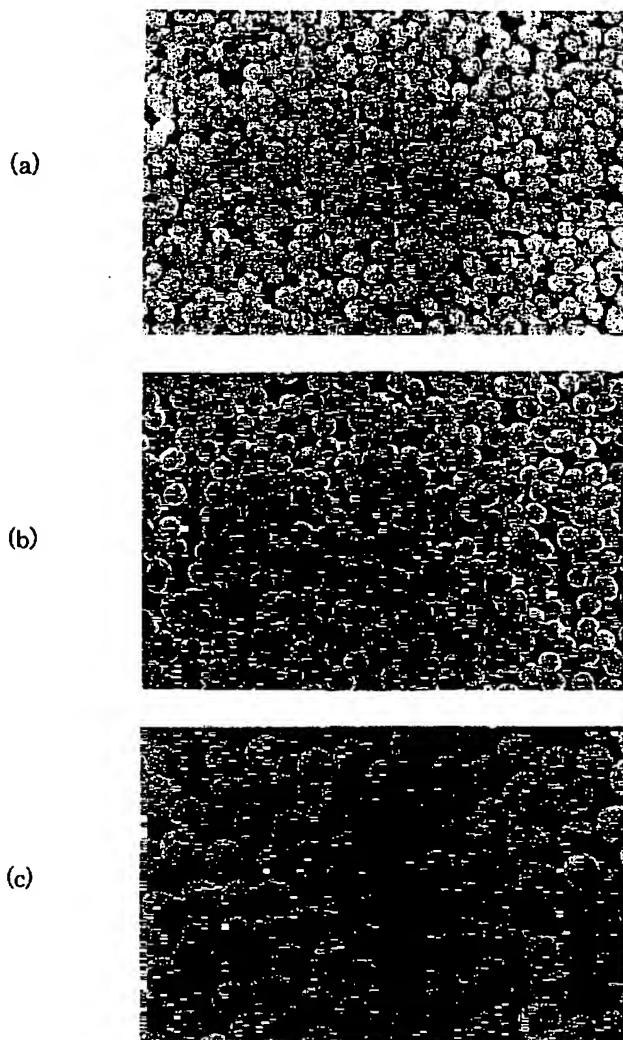
【図9】



分散剤添加量による粒径の変化

(a) 仮焼き前 (b) 仮焼き後 (500°C)

【図3】



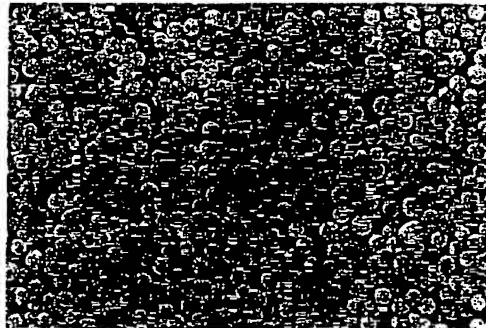
熟成時間の違いによる粒形の変化 (SEM 写真)

熟成時間はそれぞれ (a) 10 分 (b) 5 時間 (c) 19 時間

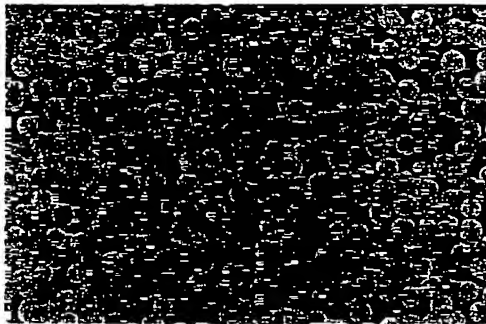
—
bar = 1 μ m
×10,000

【図4】

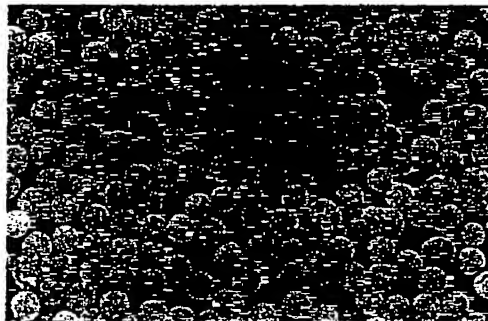
(a)



(b)



(c)



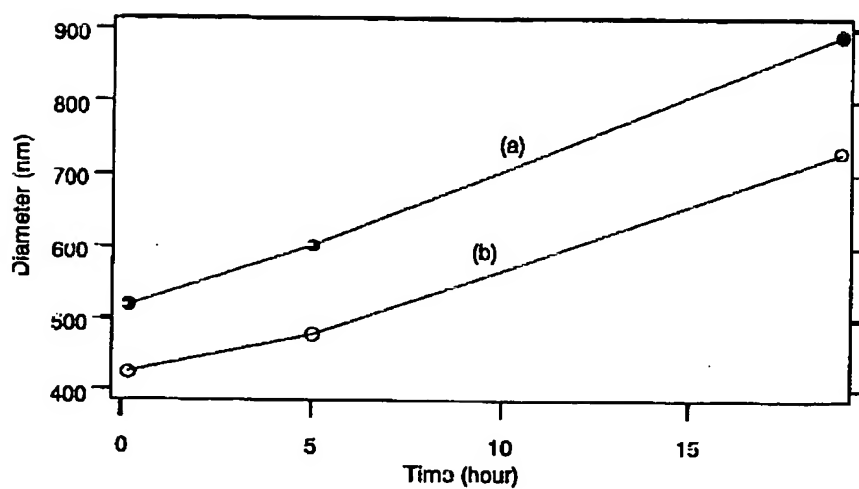
熟成時間の違いによる粒形の変化 (仮焼き後 500℃)

熟成時間はそれぞれ (a) 10 分 (b) 5 時間 (c) 19 時間

—
bar = 1 μ m

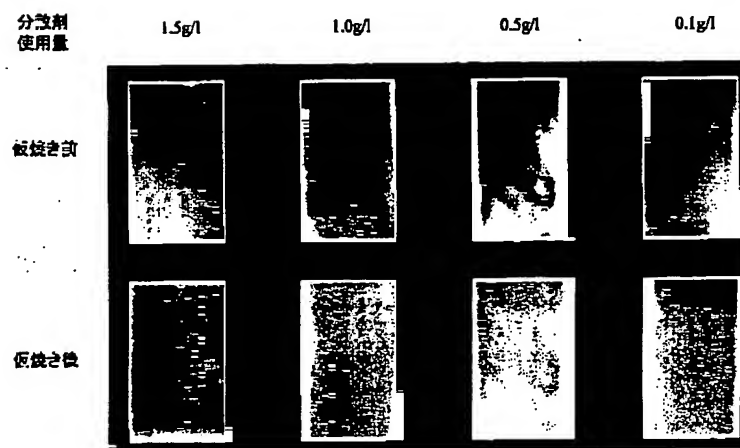
$\times 10,000$

【図5】



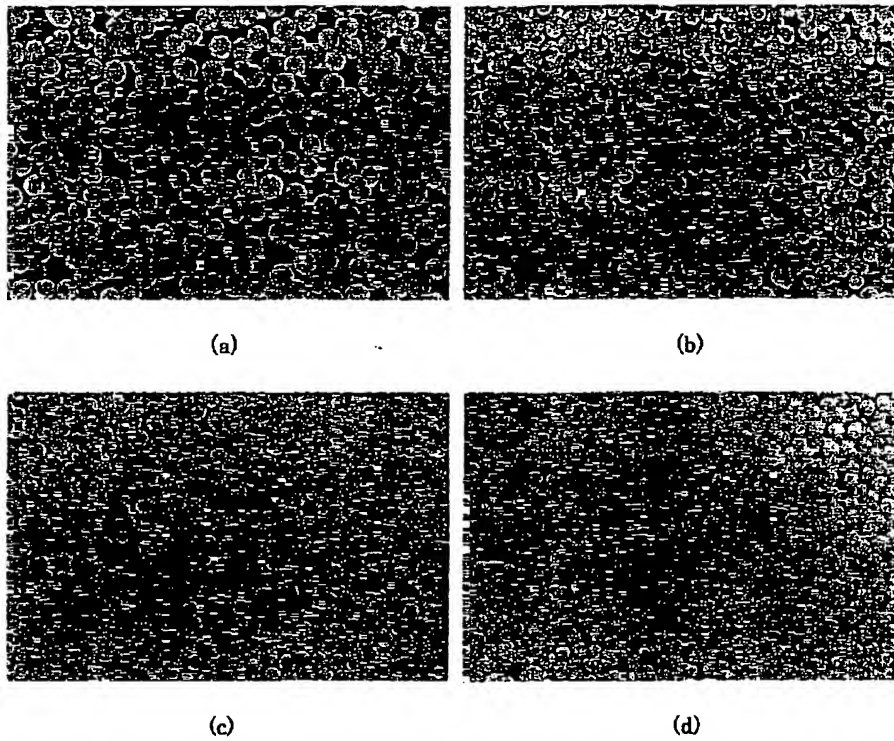
熟成時間による粒径の変化
(a) 仮焼き前 (b) 仮焼き後 (500℃)

【図10】



粒径を変えて合成した単分散酸化チタン粒子の薄膜

【図7】



分散剤添加量による粒形の変化

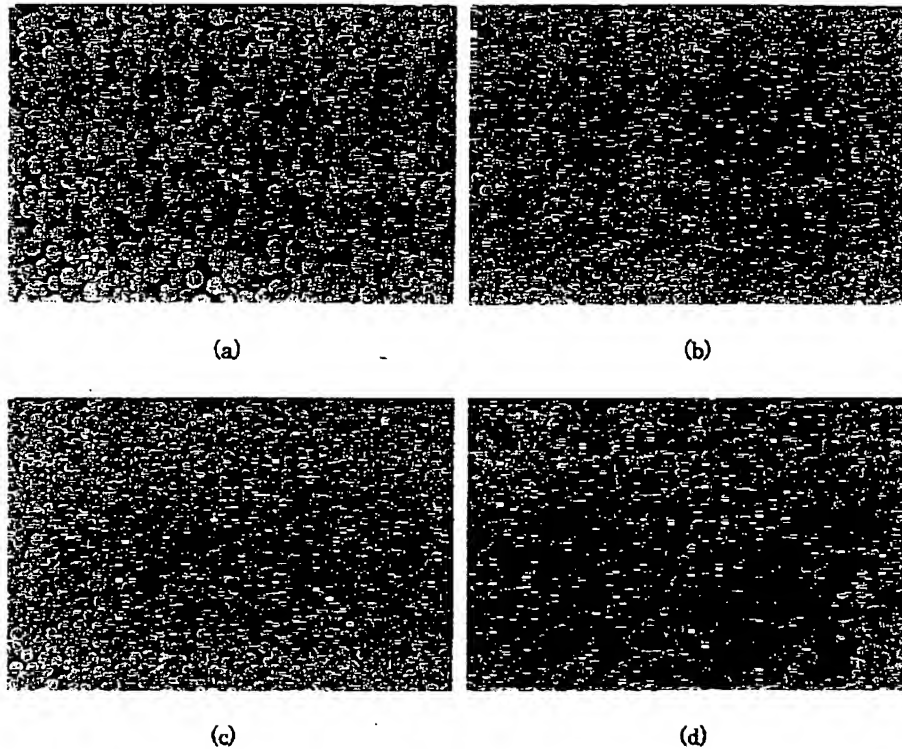
(SEM 写真)

—
bar = 1 μ m

$\times 10,000$

分散剤添加量はそれぞれ (a) 0 (b) 0.5g/l (c) 1.0g/l (d) 1.5g/l

【図8】



分散剤添加量による粒形の変化

(仮焼き後 500℃)

—
bar = 1 μ m
×10,000

分散剤添加量はそれぞれ (a) 0 (b) 0.5g/l (c) 1.0g/l (d) 1.5g/l

フロントページの続き

(72)発明者 藤嶋 昭
神奈川県川崎市中原区中丸子710-5

Fターム(参考) 4F100 AA21A AG00 AT00B BA02
DE01A EJ82 EJ822 GB07
GB90 JL08 JL10 JN01
4G047 CA02 CB06 CC03 CD02
4G069 AA02 AA14 BA04A CA10
CA11 EA08 ED04 ED10 EE05
FA03 FB23 FB34

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.